

DERWENT-ACC-NO: 1997-474902

DERWENT-WEEK: 199744

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent heat emitting body with transparent laminated electric conduction film - includes high resistance transparent electrically conductive film being laminated on low resistance transparent electrically conductive film with specific resistance

PRIORITY-DATA: 1996JP-0031038 (February 19, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 09220786 A		August 26, 1997	N/A
006	B32B 007/02		

INT-CL (IPC): B32B007/02, B32B009/00 , H05B003/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09220786A

BASIC-ABSTRACT:

The heat emitting body includes transparent laminated electric conduction film (3) which comprises a high resistance transparent electric conductive film being laminated on a low resistance transparent electric conductive film. The sheet resistance of the high resistance film is 10 K ohms-100 G ohms and that of the low resistance film is 300 ohms-3 K ohms.

USE - The heat emitting body is used for fog prevention window shielding of motor vehicle and refrigeration showcase, transparent electrode of liquid crystal display element and plasma display panel, solar battery, architecture, heat ray reflection film of motor vehicle and a photomask.

ADVANTAGE - The heat emitting body has improved heat and moisture resistance, high transparency and is cheap.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-220786

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02			B 3 2 B 7/02	
	9/00		9/00	A
H 0 5 B 3/14			H 0 5 B 3/14	A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-31038

(22)出願日 平成8年(1996)2月19日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 光井 彰

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 海老沢 純一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 佐藤 一夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

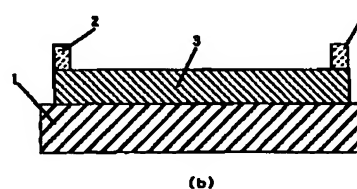
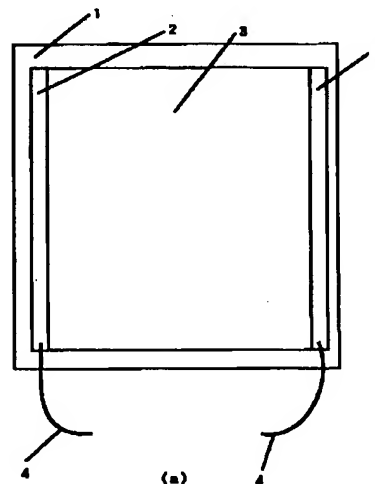
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 積層透明導電膜とその膜を用いた透明発熱体

## (57)【要約】

【課題】高抵抗を有し、かつ耐熱性、耐湿性が高い積層透明導電膜とその膜を用いた透明発熱体の提供。

【解決手段】シート抵抗 $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ の高抵抗透明導電膜とシート抵抗 $300\Omega/\square\sim 3\text{ k}\Omega/\square$ の低抵抗透明導電膜とを積層させた積層透明導電膜3、および透明基体1上に前記積層透明導電膜を形成した透明発熱体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シート抵抗 $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ の高抵抗透明導電膜とシート抵抗 $300\Omega/\square\sim 3\text{ k}\Omega/\square$ の低抵抗透明導電膜とを積層させた積層透明導電膜。

【請求項2】高抵抗透明導電膜および低抵抗透明導電膜が、いずれも酸化亜鉛を主成分とする酸化物膜である請求項1の積層透明導電膜。

【請求項3】高抵抗透明導電膜および低抵抗透明導電膜が、いずれもガリウム含む酸化亜鉛を主成分とする酸化物膜である請求項1または2の積層透明導電膜。

【請求項4】高抵抗透明導電膜が、イットリウムとガリウムとを含む酸化亜鉛を主成分とする酸化物である請求項1、2または3の積層透明導電膜。

【請求項5】低抵抗透明導電膜が、ケイ素とガリウムとを含む酸化亜鉛を主成分とする酸化物である請求項1、2、3または4の積層透明導電膜。

【請求項6】透明基体上に、シート抵抗 $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ の高抵抗透明導電膜と、シート抵抗 $300\Omega/\square\sim 3\text{ k}\Omega/\square$ の低抵抗透明導電膜とを順次積層させた透明発熱体。

【請求項7】透明基体上に、シート抵抗 $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ の高抵抗透明導電膜と、シート抵抗 $300\Omega/\square\sim 3\text{ k}\Omega/\square$ の低抵抗透明導電膜と、シート抵抗 $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ の高抵抗透明導電膜とを順次積層させた透明発熱体。

【請求項8】高抵抗透明導電膜および低抵抗透明導電膜が、いずれもガリウム含む酸化亜鉛を主成分とする酸化物膜である請求項6または7の透明発熱体。

【請求項9】高抵抗透明導電膜が、イットリウムとガリウムとを含む酸化亜鉛を主成分とする酸化物である請求項6、7または8の透明発熱体。

【請求項10】低抵抗透明導電膜が、ケイ素とガリウムとを含む酸化亜鉛を主成分とする酸化物である請求項6、7、8または9の透明発熱体。

【請求項11】透明基体と最も離れた最外層に、窒化物膜が形成された請求項6、7、8、9または10の透明発熱体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層透明導電膜とその膜を用いた透明発熱体、特に、冷凍冷蔵ショーウィンドウ用防曇ガラスに好適な透明発熱体に関する。

【0002】

【従来の技術】透明導電膜の1つの用途である透明発熱体は、発熱量、発熱面積、使用電圧などの要求から、シート抵抗が数 $\Omega/\square$ から $3\text{ k}\Omega/\square$ ぐらいまでの様々な抵抗値を満足することが求められている。

【0003】近年、電気代節減の観点から、従来の100Vを使用電圧とする低抵抗タイプから200Vを使用

する高抵抗タイプのニーズが高まっており、これに対応するため数百 $\Omega/\square$ 以上のシート抵抗のものが必要となってきた。

【0004】数百 $\Omega/\square$ 以上の高い抵抗の透明導電膜を得るには、膜の比抵抗を大きくするか、薄膜化することが考えられる。しかし、前者の場合、キャリア濃度や易動度が小さく、少しの環境の変化で影響を受け、抵抗が変化しやすかった。後者の場合、膜厚が薄いためにやはり環境の影響を受けて、抵抗が変化しやすかった。

【0005】しかし、200Vでの使用に際しては、実用的には $300\Omega/\square$ 以上の高抵抗を有することを要するが、 $300\Omega/\square$ 以上の高いシート抵抗を有し、かつ、使用時に必要な耐熱性、耐湿性を併有する透明導電膜の作製は従来困難であった。

【0006】従来、安定性の高い透明導電膜として、酸化亜鉛からなる層とアルミニウムを含む酸化亜鉛の層の間に、アルミニウムが連続的に変化してなる酸化亜鉛からなる層を設けた積層系の酸化亜鉛系の透明導電膜が提案されている(特開平7-090548)。しかし、透明発熱体として使用するには、膜抵抗の変化が大きく、不充分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の前述の欠点を解消し、高抵抗を有し、かつ、環境の抵抗への影響が少ない、すなわち、耐熱性、耐湿性が高い積層透明導電膜とその膜を用いた透明発熱体の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、シート抵抗 $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ の高抵抗透明導電膜(以下、高抵抗膜という)とシート抵抗 $300\Omega/\square\sim 3\text{ k}\Omega/\square$ の低抵抗透明導電膜(以下、低抵抗膜という)とを積層させた積層透明導電膜を提供する。

【0009】高抵抗膜は、シート抵抗が $10\text{ k}\Omega/\square\sim 100\text{ G}\Omega/\square$ であることが重要である。 $10\text{ k}\Omega/\square$ 未満では積層膜の抵抗に大きく寄与するようになり、抵抗変化が大きくなる。また、本発明の積層透明導電膜は発熱体に用いるが、 $100\text{ G}\Omega/\square$ 超では大きな抵抗として働くため、所望の抵抗が得にくくなる。

【0010】低抵抗膜は、シート抵抗が $300\Omega/\square\sim 3\text{ k}\Omega/\square$ であることが重要である。前記したように200Vでの使用には、実用性の観点からシート抵抗は $300\Omega/\square$ 以上が必要である。一方、 $3\text{ k}\Omega/\square$ 超では抵抗変化をしやすくなる。

【0011】高抵抗膜および低抵抗膜は、酸化亜鉛(ZnO)を主成分とする膜、特に、ガリウム(Ga)を含むZnOを主成分とする膜であることが、抵抗変化が少ない点で好ましい。

【0012】Gaの添加量は、Gaの酸化物とZnの酸化物との総和に対して、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 換算で0.2~8.

満)を有し安定してスパッタリング成膜できる点で好ましい。

【0032】本発明の透明発熱体において、透明導電膜の両端に設けるバスバー(電極)の形成は、透明導電膜成膜前に形成する、いわゆる先付け方式でも、また、成膜後に形成する、いわゆる後付け方式でも、どちらでもよい。

【0033】本発明の透明発熱体は、1)自動車の防曇防水ウインドシールドや冷凍冷蔵ショーケースなどの電熱ガラスの透明発熱体、2)液晶表示素子やプラズマディスプレイパネルなどの表示パネルの透明電極、3)太陽電池および受光素子の透明電極、4)建築用および自動車の熱線反射膜、選択透過膜、および電磁遮蔽膜、または5)フォトマスクや建築用などの帯電防止膜、などに好適である。特に、冷凍冷蔵ショーウインドウ用防曇ガラスに好適である。

【0034】

【作用】本発明において、高抵抗膜は積層膜のシート抵抗にはほとんど寄与していない。シート抵抗において高抵抗膜と低抵抗膜は並列回路と等価とみなせ、高抵抗膜の抵抗への寄与は小さく、たとえ高抵抗膜の抵抗が変化しても、全体の抵抗変化は小さい。高抵抗膜の働きは、低抵抗膜の下地膜となる場合には、低抵抗膜が形成される際、結晶成長をしやすくするように働き、低抵抗膜が比較的薄くても結晶性の高い膜が形成できるので、低抵抗膜の耐熱性や耐湿性を高くする。

【0035】低抵抗膜の上地膜となる場合、低抵抗膜への環境からの影響を和らげる保護層として働く。また、高抵抗膜が取り付け電極と接する場合は、膜の膜厚方向の良導電体として働く。また、窒化物膜は低抵抗膜への環境からの影響を和らげる保護層として働く。窒化物膜が取り付け電極と接する場合は、膜の膜厚方向の良導電体として働く。

【0036】

【実施例】

【参考例】ZnO粉末、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用意し、これらの粉末を所定の割合でボールミルで混合した。この混合粉末をカーボン製のホットプレス用型に充填し、アルゴン雰囲気中で1100℃で1時間の条件でホットプレス(ホットプレス圧力:100kg/cm<sup>2</sup>)を行い焼結体を作製した。

【0037】次に、この焼結体から直径6インチ、厚さ5mmの寸法に切り出し、ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のターゲット(以下、ZGYターゲットという)を作製した。このターゲットの密度は5.2g/cc、比抵抗は2.0×10<sup>-4</sup>Ωcmであった。

【0038】このZGYターゲットを用いて、マグネトロンDCスパッタリング装置を使用して、高抵抗透明導電膜としてのZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系膜(以下、ZGY膜という)の成膜を、投入電力:800W、

導入ガス:アルゴンガス、圧力:4×10<sup>-3</sup>Torr、基体温度:無加熱、の条件で行った。基体には、ソーダライムガラスを用いた。膜厚はおよそ40nmとなるように行った。成膜後、150℃で20分の条件で熱処理を行った。

【0039】成膜中、放電は安定しており、まったく問題はなかった。成膜・熱処理後、膜厚を測定した結果、40nmであった。シート抵抗を4端針法で測定した結果、10MΩ/□であった。また、組成をICPによって分析した結果、膜の組成は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2.4モル%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4.0モル%であった。

【0040】一方、ZnO粉末、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末およびSiO<sub>2</sub>粉末を用意し、上記と同様のホットプレスを行い、直径6インチの、ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系のターゲット(以下、ZGSターゲットという)を作製した。このターゲットの密度は5.6g/cc、比抵抗は1.5×10<sup>-4</sup>Ωcmであった。

【0041】別のソーダライムガラス基体上に、ZGSターゲットを用いて、上記と同条件で成膜および熱処理を行い、低抵抗透明導電膜としてのZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系膜(以下、ZGS膜という)の成膜を作製した。

【0042】成膜中、放電は安定しており、まったく問題はなかった。成膜・熱処理後、膜厚は25nmであった。シート抵抗は1500Ω/□であった。また、組成をICPによって分析した結果、膜の組成は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2.7モル%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.14モル%であった。

【0043】[実施例1]ソーダライムガラス基体上に、まず、ZGYターゲットを用いて、高抵抗透明導電膜としてZGY膜を上記の方法で40nm成膜し、引き続き、その上に、ZGSターゲットを用いて、同様に低抵抗透明導電膜としてZGS膜を25nm成膜し、続いて、さらに、ZGYターゲットを用いて、高抵抗透明導電膜としてZGY膜を同様の方法で40nm成膜した。成膜後、150℃で20分の条件で熱処理した。可視光透過率は82%であった。この膜付きの基体の膜側に、図1のように、電極を取り付け、透明発熱体を得た。

【0044】この透明発熱体を、100℃に保った恒温槽に放置し、抵抗の変化を測定した結果を図2に示す。また、同様の方法で作製した透明発熱体を、40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に放置し、抵抗の変化を測定した結果を図3に示す。図2および図3に示すように、抵抗はほとんど変化しなかった。

【0045】[実施例2]ソーダライムガラス基体上に、まず、ZGYターゲットを用いて、ZGY膜を上記の方法で40nm成膜し、引き続き、その上に、ZGSターゲットを用いて、同様にZGS膜を25nm成膜し、続いて、さらに、ZrSi<sub>2</sub>ターゲットを用いて、窒素・アルゴン混合ガスを用いて、ZrSi<sub>2</sub>の窒化物

膜を10nm成膜した。成膜後、150℃で20分の条件で熱処理した。可視光透過率は82%であった。この膜付きの基体の膜側に、図1のように、電極を取り付け、透明発熱体を得た。

【0046】この透明発熱体を実施例1と同様に恒温槽に放置し、抵抗の変化を測定した結果を図2に示す。また、同様の方法で作製した透明発熱体を、実施例1と同様に恒温恒湿槽に放置し、抵抗の変化を測定した結果を図3に示す。図2および図3に示すように、抵抗はほとんど変化しなかった。

【0047】【実施例3】ソーダライムガラス基体上に、まず、ZGYターゲットを用いて、高抵抗透明導電膜としてZGY膜を上記の方法で40nm成膜し、引き続いて、その上に、ZGSターゲットを用いて、同様に低抵抗透明導電膜としてZGS膜を25nm成膜した。成膜後、150℃で20分の条件で熱処理した。可視光透過率は85%であった。この膜付きの基体の膜側に、図1のように、電極を取り付け、透明発熱体を得た。

【0048】この透明発熱体を、実施例1と同様な方法により恒温恒湿下での、抵抗の変化を測定した結果、実施例1と同様に抵抗はほとんど変化しなかった。

【0049】【比較例1】ソーダライムガラス基体を用いて、まず、ZGSターゲットを用いて、同様にZGS膜を25nm成膜し、続いて、さらに、ZrSi<sub>2</sub>ターゲットを用いて、窒素・アルゴン混合ガスを用いて、ZrSi<sub>2</sub>の窒化物膜を10nm成膜した。成膜後、150℃で20分の条件で熱処理した。この膜付きの基体の膜側に、図1のように、電極を取り付け、透明発熱体を得た。

【0050】この透明発熱体を実施例1と同様に恒温槽に放置し、抵抗の変化を測定した結果を図2に示す。また、同様の方法で作製した透明発熱体を、実施例1と同

様に恒温恒湿槽に放置し、抵抗の変化を測定した結果を図3に示す。図2および図3に示すように、抵抗の増加が顕著であった。

【0051】

【発明の効果】本発明の積層透明導電膜を用いた透明発熱体は、300Ω/□以上の高いシート抵抗を有し、しかも、使用時に必要な耐熱性、耐湿性を併有するので、信頼性が高く、しかも、さまざまな要求抵抗に対応できる防曇ガラスを作製できる。

- 10 【0052】また、本発明の透明発熱体は、耐熱性、耐湿性、高透明性、抵抗制御性、低コストの各要素を備えるので、1)自動車用の防曇防水ウインドシールドや冷蔵庫ショーケースなどの電熱ガラスの透明発熱体、2)液晶表示素子やプラズマディスプレイパネルなどの表示パネルの透明電極、3)太陽電池および受光素子の透明電極、4)建築用および自動車用の熱線反射膜、選択透過膜、および電磁遮蔽膜、または5)フォトマスクや建築用などの帯電防止膜、などに好適である。

【図面の簡単な説明】

- 20 【図1】本発明の透明発熱体の平面図(a)および横断面図(b)。

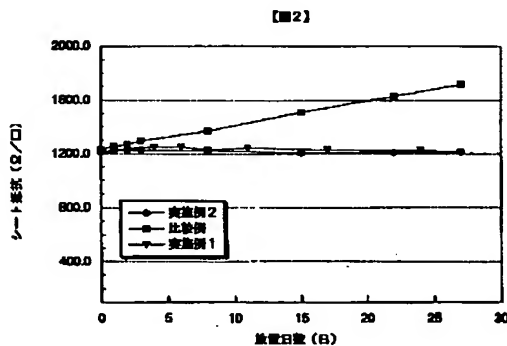
【図2】実施例および比較例の透明発熱体を空気中100℃で放置したときのシート抵抗の変化を示すグラフ。

【図3】実施例および比較例の透明発熱体を気温40℃、相対湿度90%で放置したときのシート抵抗の変化を示すグラフ。

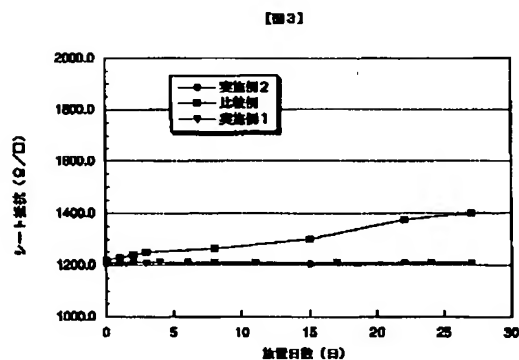
【符号の説明】

- 1: ガラス板、  
2: バスパワー、  
3: 積層透明導電膜、  
4: 取り付け電線。

【図2】



【図3】



【図1】

